

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-20765  
(P2002-20765A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テームト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|------------|
| C 1 0 G 25/02             |      | C 1 0 G 25/02 | 4 D 0 1 7  |
| B 0 1 D 15/04             |      | B 0 1 D 15/04 | 4 G 0 6 6  |
| B 0 1 J 20/26             |      | B 0 1 J 20/26 | G          |
| 41/04                     |      | 41/04         | H          |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願2000-201716(P2000-201716)

(22) 出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社  
東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(72) 発明者 松本 信昭

山口県徳山市新宮町1番1号

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

Fターム(参考) 4D017 AA04 BA04 CA17 CB01 DA10

DB02 DB03

4G066 AC27B AD10B AE10B CA25

DA09 GA11

(54) 【発明の名称】 炭化水素中の二硫化炭素の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 後処理も必要なく簡便に炭化水素中の二硫化炭素を効率よく除去する方法を提供する。

【解決手段】 二硫化炭素を含有する炭化水素を、ポリアミンを官能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触させる炭化水素中の二硫化炭素の除去方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二硫化炭素を含有する炭化水素を、ポリアミンを官能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする炭化水素中の二硫化炭素の除去方法。

【請求項2】 炭化水素がC<sub>5</sub>留分である請求項1記載の炭化水素中の二硫化炭素の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素中の二硫化炭素の除去方法に関し、さらに詳しくは、特にナフサ等を分解してエチレンを製造する工程で副生するC<sub>5</sub>留分中の二硫化炭素の除去方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ナフサ等を分解してエチレンを製造する工程で副生する、炭素数5の炭化水素を主成分とする混合物(C<sub>5</sub>留分)にはイソブレン、シクロペンタジエン、シクロペンタン等の有用な炭化水素が含まれているが、同時に原油に由来する硫黄化合物が多く含まれている。この硫黄化合物としては、二硫化炭素、硫化水素、メルカプタン類があるが、特に二硫化炭素は他の硫黄化合物に比べ含有量も多く、蒸留等による分離が困難で、製品に混入し易い。

【0003】従来より炭化水素から二硫化炭素を除去する手段として種々の方法が知られている。例えば、①活性炭、モレキュラーシーブ等を使用する吸着除去法、②水素添加による水素化脱硫法、さらには③アミン類との化学反応を利用する方法がある。①については、収率や効率の面で問題があり、②については、除去設備が大型化するなどの問題点がある。また、③のアミン類との反応としては、トリエチレンテトラミン等のポリアミンをC<sub>5</sub>留分と接触させる方法、抽出・蒸留工程でアルカノールアミンを非反応性の極性溶媒中でC<sub>5</sub>留分と接触させる方法がある。前者では、生成物が析出したり、接触後に水洗等の後処理が必要である。後者では、極性溶媒を使用しているので装置が複雑となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みなされたもので、後処理も必要なく簡便に炭化水素中の二硫化炭素を効率よく除去する方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリアミンを官能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用することにより上記目的を達成できるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 二硫化炭素を含有する炭化水素を、ポリアミンを官

能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする炭化水素中の二硫化炭素の除去方法。

2. 炭化水素がC<sub>5</sub>留分である前記1記載の炭化水素中の二硫化炭素の除去方法。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明は、二硫化炭素を含有する炭化水素を、ポリアミンを官能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂(以下、ポリアミン型イオン交換樹脂という。)と接触させることを特徴とする炭化水素中の二硫化炭素の除去方法である。

【0008】本発明に適用される二硫化炭素を含む炭化水素は、特に限定されないが、ナフサ等を分解してエチレンを製造する工程で副生する炭素数5の炭化水素を主成分とする混合物が好ましく、例えば、ペンタン、イソペンタン等の脂肪族飽和炭化水素、1-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、イソブテン、イソブレン等の脂肪族不飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン等の環状炭化水素を挙げることができる。二硫化炭素の濃度については、本発明では、1~1,000ppm含む炭化水素を処理することができ、特にナフサ等を分解してエチレンを製造する工程で副生するC<sub>5</sub>留分には、10~1,000ppm程度含まれていて好適である。

【0009】本発明において使用される、ポリアミン型イオン交換樹脂としては、ポリアミンとして、第一級アミン及び第二級アミンを官能基として有する弱塩基性陰イオン交換樹脂であれば特に限定されないが、市販品としては三菱化学社製のダイアイオンWA20、ダイアイオンWA21J、ダイアイオンCR20を好適なものとして挙げることができる。なお、上記のポリアミン型イオン交換樹脂は、炭化水素と接触する前に、乾燥させて用いても、適当な溶媒で洗浄後用いてもどちらでもよい。また、使用後のポリアミン型イオン交換樹脂は再生することによって再使用できる。

【0010】本発明の反応形式については、固定床式、攪拌槽式でもよいが、攪拌槽式が好ましい。また、連続式、半連続式、バッチ式のいずれでもよい。反応温度については、10~100℃の範囲が好ましく、接触時間は攪拌槽式で0.01~10時間の範囲が好ましい。また、圧力については、通常常圧である。

## 【0011】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例1〕市販イソブレン、ペンタン、ペンテンを質量比で80/5/15に混合した粗イソブレン留分に、二硫化炭素を10ppmの濃度になるように添加して、C<sub>5</sub>留分を調製した。このC<sub>5</sub>留分50gを内容積10

3

0ccの栓付きガラス容器に入れ、ポリアミン型イオン交換樹脂（三菱化学製、ダイアイオンWA20）5g添加して、室温で攪拌し、30分後のC<sub>5</sub>留分中の二硫化炭素濃度を測定したところ0ppmであった。

【0012】〔比較例1〕実施例1において、ポリアミン型イオン交換樹脂の代わりにエタノールアミンを用い、攪拌後水洗し、アミンと反応硫黄化合物を除去したこと以外は同様に実施し、C<sub>5</sub>留分中の二硫化炭素濃度を測定したところ8ppmであった。

4

【0013】〔比較例2〕実施例1において、ポリアミン型イオン交換樹脂の代わりにトリエチレンテトラミン（TETA）を用い、攪拌後水洗し、アミンと反応硫黄化合物を除去したこと以外は同様に実施し、C<sub>5</sub>留分中の二硫化炭素濃度を測定したところ4ppmであった。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、後処理も必要なく簡便に炭化水素中の二硫化炭素を効率よく除去する方法を提供することができる。

DERWENT- 2002-333749

ACC-NO:

DERWENT- 200269

WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Removal of carbon disulfide from hydrocarbon such as C5 fraction produced during decomposition of naphtha, involves contacting hydrocarbon with weak basic anion exchange resin which has polyamine functional group

**PATENT-ASSIGNEE:** IDEMITSU PETROCHEM CO LTD[IDEM]

**PRIORITY-DATA:** 2000JP-0201716 (July 4, 2000)

**PATENT-FAMILY:**

| PUB-NO        | PUB-DATE           | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC    |
|---------------|--------------------|----------|-------|-------------|
| JP 2002020765 | A January 23, 2002 | N/A      | 003   | C10G 025/02 |

**APPLICATION-DATA:**

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        | APPL-DATE    |
|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| JP2002020765A | N/A             | 2000JP-0201716 | July 4, 2000 |

**INT-CL (IPC):** B01D015/04, B01J020/26 , B01J041/04 , C10G025/02

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP2002020765A

**BASIC-ABSTRACT:**

**NOVELTY** - Removal of carbon disulfide from hydrocarbon, involves contacting hydrocarbon containing carbon disulfide with a weak basic anion exchange resin which has polyamine functional group.

**USE** - For removal of carbon disulfide from hydrocarbon such as C5 fraction obtained during decomposition of naphtha.

**ADVANTAGE** - Carbon disulfide is removed efficiently from the hydrocarbon without need for post-processing.

CHOSEN- Dwg. 0/0  
DRAWING:

TITLE- REMOVE CARBON HYDROCARBON FRACTION PRODUCE DECOMPOSE  
TERMS: NAPHTHA CONTACT HYDROCARBON WEAK BASIC ANION EXCHANGE  
RESIN FUNCTION GROUP

DERWENT-CLASS: A41 E17 H09

CPI-CODES: A01-D13; A12-M; E11-Q02; E31-F01C; H09-H02;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code C106 C116  
CODES: C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C806 M411 M720 M750  
M904 M905 N104 N164 N512 Q110 Q419 Specfic Compounds  
00348K 00348P 00348X

ENHANCED-POLYMER- Polymer Index [1.1] 018 ; P0000  
INDEXING:

Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999  
Q7772

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-096486

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is C5 which carries out a byproduction especially in more detail at the process which cracks naphtha etc. and manufactures ethylene about the removal approach of the carbon disulfide in a hydrocarbon. It is related with the removal approach of the carbon disulfide in a fraction.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although useful hydrocarbons, such as an isoprene, a cyclopentadiene, and a cyclopentane, are contained in the mixture (C5 fraction) which uses as a principal component the hydrocarbon of a carbon number 5 which carries out a byproduction at the process which cracks naphtha etc. and manufactures ethylene, many sulfur compounds originating in a crude oil are contained in coincidence. As this sulfur compound, although there are a carbon disulfide, a hydrogen sulfide, and mercaptans, compared with other sulfur compounds, there are many especially carbon disulfides, separation by distillation etc. is difficult also for a content, and it tends to mix them in a product.

[0003] Various approaches are learned as a means to remove a carbon disulfide from a hydrocarbon conventionally. For example, there are an adsorption treatment method which uses \*\* activated carbon, a molecular sieve, etc., hydrodesulfurization by \*\* hydrogenation, and a method of using a chemical reaction with \*\* amines further. \*\* If it attaches, there is a problem in respect of yield or effectiveness, and there is a trouble of a removal facility being enlarged about \*\*. Moreover, as a reaction with the amines of \*\*, it is polyamine, such as triethylenetetramine, C5 It is alkanolamine in a nonresponsive polar solvent with the approach, and the extract and the distillation process which are contacted to a fraction C5 There is a method of making a fraction contact. After treatment, such as rinsing, is required of the former after contact in a product depositing. In the latter, since the polar solvent is used, equipment becomes complicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of such a situation, and also aims after treatment at offering the approach of removing the carbon disulfide in a hydrocarbon efficiently unnecessary and simple.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete this invention for the ability of the above-mentioned purpose to be attained based on a header and this knowledge by using the weakly basic anion exchange resin which has polyamine as a functional group, as a result of repeating research wholeheartedly.

[0006] That is, the summary of this invention is as follows.

1. The removal approach of the carbon disulfide in the hydrocarbon characterized by contacting the hydrocarbon containing a carbon disulfide to the weakly basic anion exchange resin which has polyamine as a functional group.
2. A hydrocarbon is C5. The removal approach of the carbon disulfide in the hydrocarbon of said one publication which is a fraction.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. This invention is the removal approach of the carbon disulfide in the hydrocarbon characterized by contacting the hydrocarbon containing a carbon disulfide to the weakly basic anion exchange resin (henceforth polyamine mold ion exchange resin) which has polyamine as a functional group.

[0008] Although especially the hydrocarbon containing the carbon disulfide applied to this invention is not limited, its mixture which uses as a principal component the hydrocarbon of the carbon number 5 which carries out a

byproduction at the process which cracks naphtha etc. and manufactures ethylene is desirable, for example, it can mention cyclic hydrocarbons, such as aliphatic unsaturated hydrocarbon, such as aliphatic saturated hydrocarbon, such as a pentane and an isopentane, 1-pentene, a 2-methyl-2-butene, isobutene, and an isoprene, a cyclopentane, cyclopentene, and a cyclopentadiene. It is C5 which carries out a byproduction at the process which can process the hydrocarbon included 1-1,000 ppm in this invention, especially cracks naphtha etc., and manufactures ethylene about the concentration of a carbon disulfide. About 10-1,000 ppm is contained in the fraction, and it is suitable for it.

[0009] Although it will not be limited especially if it is weakly basic anion exchange resin which is used in this invention and which has a primary amine and a secondary amine as a functional group as polyamine as polyamine mold ion exchange resin, as a commercial item, the Mitsubishi Chemical diamond ion WA20, diamond ion WA21J, and the diamond ion CR 20 can be mentioned as a suitable thing. In addition, before the above-mentioned polyamine mold ion exchange resin contacts a hydrocarbon, it may be made to dry, and it may be used, or may be used after washing with a suitable solvent, or whichever is sufficient as it. Moreover, the polyamine mold ion exchange resin after use can carry out a reuse by reproducing.

[0010] About the reaction format of this invention, although a fixed-bed type and a stirred tank type are sufficient, a stirred tank type is desirable. Moreover, any of continuous system, half-continuous system, and a batch type are sufficient. About reaction temperature, the range of 10-100 degrees C is desirable, and the range of contact time of 0.01 - 10 hours is desirable by the stirred tank formula. Moreover, about a pressure, it is usually ordinary pressure.

[0011]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[Example 1] To the rough isoprene fraction which mixed the commercial isoprene, the pentane, and the pentene to 80/5/15 with the mass ratio, the carbon disulfide was added so that it might become the concentration of 10 ppm, and C5 fraction was prepared to it. These C5 50g of fractions is put into the glassware with a plug of 100 cc of content volume, and it adds 5g (the Mitsubishi Chemical make, diamond ion WA20) of polyamine mold ion exchange resin, stirs at a room temperature, and is C5 of 30 minutes after. It was 0 ppm when the carbon-disulfide concentration in a fraction was measured.

[0012] [Example 1 of a comparison] Except having used ethanolamine instead of polyamine mold ion exchange resin, having rinsed after stirring in the example 1, and having removed the amine and the reaction sulfur compound, it carries out similarly and is C5. It was 8 ppm when the carbon-disulfide concentration in a fraction was measured.

[0013] [Example 2 of a comparison] Except having used triethylenetetramine (TETA) instead of polyamine mold ion-exchange resin, having rinsed after stirring in the example 1, and having removed the amine and the reaction sulfur compound, it carries out similarly and is C5. It was 4 ppm when the carbon-disulfide concentration in a fraction was measured.

[0014]

[Effect of the Invention] According to this invention, after treatment can also offer the approach of removing the carbon disulfide in a hydrocarbon efficiently unnecessary and simple.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The removal approach of the carbon disulfide in the hydrocarbon characterized by contacting the hydrocarbon containing a carbon disulfide to the weakly basic anion exchange resin which has polyamine as a functional group.

[Claim 2] A hydrocarbon is C5. The removal approach of the carbon disulfide in the hydrocarbon according to claim 1 which is a fraction.

---

[Translation done.]